

Verfahren zur Regenerierung von Platingruppenmetall-Suspensionskatalysatoren

Beschreibung

5 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Regenerierung von Platingruppenmetallkatalysatoren, insbesondere Pd-Mohren, und trägergebundenen Pd-Katalysatoren. Die Regenerierung umfasst ein oxidierendes Auflösen des gebrauchten Katalysators und eine Ausfällung unter Einsatz eines
10 Reduktionsmittels.

Es ist bekannt, dass Suspensionskatalysatoren mit einem oder mehreren Platingruppenmetallen als wirksamer Katalysatorkomponente durch chemische, mechanische oder thermische Einflüsse deaktiviert werden können und im
15 Hinblick auf die Edelmetallkosten regeneriert werden müssen. Unter dem Begriff Suspensionskatalysatoren werden nachfolgend sowohl trägergebundene als auch nicht-trägergebundene Katalysatoren verstanden, deren katalytisch wirksame Hauptkomponente aus einem oder mehreren
20 Platingruppenmetallen besteht. Zusätzlich können die Katalysatoren aber ein oder mehrere andere Elemente oder Elementverbindungen zum Zwecke der Modifizierung des Katalysators, etwa zur Beeinflussung der Selektivität und/oder Aktivität, enthalten. Bekannte Verfahren zur
25 Regenerierung lassen sich sowohl zur Regenerierung trägerfreier Edelmetallmohre als auch trägergebundener Suspensionskatalysatoren heranziehen. Der wesentliche Unterschied besteht darin, dass das Verfahren zur Regenerierung trägergebundener Katalysatoren obligatorisch
30 einen Filtrationsschritt zur Abtrennung des Trägers umfasst.

Technisch bedeutsame Hydrierungen, etwa die Hydrierstufe im Rahmen des Anthrachinonverfahrens zur Herstellung von

Wasserstoffperoxid, lassen sich sowohl unter Einsatz von
trägerfreien, im wesentlichen Palladium enthaltenden
Katalysatoren, nachfolgend als Palladium-Mohre bezeichnet,
als auch unter Verwendung von im wesentlichen Palladium als
5 wirksame Hauptkomponente enthaltenden Trägerkatalysatoren
durchführen.

Beim Einsatz edelmetallhaltiger Suspensionskatalysatoren
kommt es im Dauerbetrieb leicht zu einer Anreicherung
verschiedener anderer Metalle oder Metallverbindungen.
10 Diese Fremdstoffe werden in Form geringster
Verunreinigungen mit den Rohstoffen in das System
eingetragen und/oder stammen aus dem Abtrag des Materials
der Anlage, in welcher die Umsetzung stattfindet. Ein
derartiger Anstieg von Nicht-Edelmetallen in
15 Platingruppenmetall-Suspensionskatalysatoren ist bei der
Hydrierstufe des sogenannten Anthrachinonverfahrens zur
Herstellung von Wasserstoffperoxid zu beobachten: Bei
Verwendung eines Hydrierreaktors aus einem üblichen
Edelstahl steigt beispielsweise der Gehalt an Eisen, Chrom
20 und Nickel im edelmetallhaltigen Katalysator an. Um
konstante Betriebsbedingungen im System aufrechterhalten zu
können, ist es demgemäß wünschenswert, den Gehalt an Nicht-
Platinmetallen im Gesamtsystem möglichst konstant zu
halten. Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung richtet sich
25 demgemäß darauf, ein Verfahren aufzuzeigen, um die
Regenerierung eines Platingruppenmetall-
Suspensionskatalysators so durchzuführen, dass in den
Hydrierprozess eingeschleppte Nicht-Platingruppenmetalle
zumindest teilweise aus dem Katalysator ausgetragen werden.
30 Im Stand der Technik werden zur Regenerierung eines
Platingruppenmetall-Suspensionskatalysators das oder die
Platingruppenmetalle in Gegenwart eines Oxidationsmittels
in Salzsäure gelöst und in das/die entsprechende/n
Chlorid/e überführt. An die Auflösung des Edelmetalls
35 schließt sich im Falle trägergebundener Katalysatoren ein

Filtrationsschritt obligatorisch an, um den Träger abzutrennen; im Falle von trägerfreien Katalysatoren ist eine Filtration nur bei Bedarf erforderlich. Die erhaltene Edelmetallchloridlösung wird anschließend zur Herstellung des Katalysators verwendet, wobei das Edelmetall in Anwesenheit oder Abwesenheit eines Trägermaterials mittels eines Reduktionsmittels ausgefällt wird. Während der Ausfällung wird üblicherweise der pH-Wert aus dem stark sauren in das mäßig basische Gebiet verschoben. Bekannte Reduktionsmittel für die Ausfällung des Edelmetalls sind Formaldehyd, Ameisensäure und elementarer Wasserstoff. Beispielhaft wird auf das GB-Patent 922,021 verwiesen, in dem das zuvor skizzierte Verfahren unter Einsatz von HCl/Cl_2 zur Auflösung von Palladium aus einem palladiumhaltigen Trägerkatalysator und Verwendung von Formaldehyd als Reduktionsmittel zum Ausfällen von Palladium in Gegenwart eines frischen Trägermaterials beschrieben wird. Unter den Fällbedingungen werden die üblicherweise mit dem Katalysator eingebrachten Nicht-Platingruppenmetalle, wie Eisen, Chrom und Nickel, in Form eines Hydroxids und/oder Carbonats mit dem Palladium copräzipiert.

Zur Abtrennung der Nicht-Platingruppenmetalle aus der Platingruppenmetallchlorid enthaltenden wässrigen Lösung wurde bisher das Platingruppenmetall durch Zugabe eines elektropositiveren Metalls als das auszufällende Platingruppenmetall, wie insbesondere Eisen oder Zink, ausgefällt. Das so ausgefällte Platingruppenmetall wird aus der Lösung abgetrennt. Da die katalytische Aktivität des so gewonnenen Edelmetalls ungenügend ist, muss sich an diesen ersten Fällungsschritt (Zementation) eine erneute Auflösung des Platingruppenmetalls und Ausfällung unter Bedingungen der Entstehung eines sehr feinteiligen und damit aktiven Katalysators erfolgen. Das zweimalige Auflösen und Ausfällen des Platingruppenmetalls ist technisch aufwendig, so dass die Fachwelt an einem einfacheren Verfahren interessiert ist.

Gefunden wurde ein Verfahren zur Regenerierung eines trägergebundenen oder trägerfreien Suspensionskatalysators auf der Basis mindestens eines Platingruppenmetalls, umfassend Auflösen der anwesenden Platingruppenmetalle in wässriger HCl, unter Verwendung eines Oxidationsmittels für Platingruppenmetalle, Filtration unlöslicher Bestandteile und Ausfällung der Platingruppenmetalle mittels eines Reduktionsmittels bei einem pH-Wert im Bereich von 2 bis 10, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man die Fällung in Gegenwart eines Chelatkomplexbildners für ein oder mehrere Metalle aus der Reihe der Metalle der Gruppen 2a, 3a, 4a des Periodensystems sowie der Übergangselemente durchführt.

Das erfindungsgemäße Verfahren richtet sich vorzugsweise auf solche Suspensionskatalysatoren, welche als wirksame Komponenten mindestens 50 Gew.-% Palladium, weniger als 50 Gew.-% eines oder mehrerer anderer Platingruppenmetalle und 0,001 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,01 bis 10 Gew.-% Nicht-Platingruppenmetalle, welche auch in Form von Verbindungen vorliegen können, enthält. Besonders bevorzugt richtet sich die Erfindung auf die Regenerierung von Platingruppenmetall-Mohren, insbesondere Palladium-Mohr, wobei dieser Begriff stets auch die Anwesenheit anderer Platingruppenmetalle und in geringem Umfang auch anderer modifizierender Metalle umfasst.

Durch die Anwesenheit eines Chelatkomplexbildners während der Ausfällung des einen oder der mehreren Platingruppenmetalle werden komplexierfähige Nicht-Platingruppenmetalle ganz oder teilweise in Lösung gehalten, so dass der Gehalt an diesen Metallen im ausgefällten Platingruppenmetall-Suspensionskatalysator vermindert wird. Der Chelatkomplexbildner wird hierbei in wirksamer Menge eingesetzt, insbesondere in mindestens stöchiometrischer und vorzugsweise in überstöchiometrischer Menge, bezogen auf die abzutrennenden Metalle.

Zum Einsatz können an sich beliebige Chelatkomplexbildner gelangen, welche unter den Reaktionsbedingungen der Fällung ausreichend stabil und wirksam sind. Vorzugsweise handelt es sich bei den Komplexbildnern um Verbindungen aus der

5 Reihe der Aminopolycarbonsäuren, Polyhydroxycarbonsäuren und Aminopolyphosphonsäuren sowie deren wasserlöslichen Salze. Besonders wirksame Chelatkomplexbildner sind Verbindungen aus der Reihe Iminodiessigsäure, Nitrilotriessigsäure, Ethylendiamintetraessigsäure,

10 Diethylentriaminpentaessigsäure, Amino-tri(methylenphosphonsäure), Ethylendiamin-tetra(methylenphosphonsäure), Diethylentriamin-penta(methylenphosphonsäure), Hydroxymethandiphosphonsäure, Weinsäure, Zitronensäure, Polyoxycarbonsäuren (POC),

15 Polyacrylsäuren und wasserlösliche Salze der genannten Säuren.

Zur Auflösung der Platingruppenmetalle eignet sich außer dem in der GB 922,021 genannten Chlor auch Brom und insbesondere Wasserstoffperoxid (siehe EP-B 0 611 126).

20 Zur Ausfällung von Platingruppenmetallen in Gegenwart oder Abwesenheit eines Trägermaterials in katalytisch hochwirksamer Form werden Reduktionsmittel aus der Reihe der Aldehyde, insbesondere Formaldehyd, sowie Ameisensäure oder ein Formiat verwendet. Wirksame Katalysatoren lassen

25 sich auch unter Verwendung eines Hydrids oder komplexen Hydrids, wie Natriumborant, sowie mit elementarem Wasserstoff gewinnen.

Die in Gegenwart eines erfindungsgemäßen Chelatkomplexbildners durchgeführte Ausfällung des

30 Platingruppenmetalls erfolgt üblicherweise bei einem pH-Wert im Bereich von etwa 2 bis etwa 10. Vorzugsweise wird während der Ausfällung der pH-Wert erhöht. Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird bei einem pH-Wert im Bereich von 2 bis 3 die Zugabe des

35 Reduktionsmittels begonnen, und während der Zugabe des

weiteren Reduktionsmittels wird kontinuierlich oder stufenweise der pH-Wert erhöht, insbesondere auf einen End-pH-Wert im Bereich von 8 bis 9.

5 Es wurde festgestellt, dass durch die Fällung des Platingruppenmetalls in Gegenwart eines Chelatkomplexbildners Katalysatoren mit höherer Aktivität erhalten werden als durch eine Fällung in Abwesenheit eines Chelatkomplexbildners.

10 Wie die nachfolgenden Versuche anhand der Regenerierung von gebrauchtem Palladium-Mohr aus zwei Produktionsanlagen zur Herstellung von Wasserstoffperoxid nach dem Anthrachinonverfahren hervorgeht, lassen sich unter den Fällungsbedingungen Elemente, wie Aluminium, Eisen, Chrom und Nickel gut komplexieren. Unter Verwendung der
15 beispielsgemäßen Komplexierungsmittel lassen sich Kupfer und Quecksilber jedoch nur sehr unvollständig komplexieren und in Lösung halten.

Beispiele

20 Untersucht wurde das erfindungsgemäße Verfahren unter Verwendung von aus der Hydrierstufe von zwei Anlagen zur Herstellung von Wasserstoffperoxid nach dem Anthrachinonverfahren ausgeschleustem Palladium-Mohr.

Die Regenerierung erfolgte wie folgt:

25 Das ausgeschleuste Pd-Mohr wurde mit Salzsäure (4-8 ml HCl (32 Gew.-%) pro g Pd) und H₂O₂ (1-3 ml H₂O₂ (40 Gew.-%) pro g Pd) in Lösung gebracht und die entstandene Palladiumchlorid-Lösung zur Entfernung von Feststoffen
30 filtriert. Die salzsaure Palladiumchlorid-Lösung mit einem Pd-Gehalt von 5 bis 20 g/l wurde unter Stickstoffatmosphäre auf 70 bis 80 °C erwärmt und Ethylendiamintetraessigsäure als Komplexbildner (0,5 g pro g Pd) zugegeben. Durch Zugabe von Natronlauge wurde ein pH von etwa 3 eingestellt und dann eine Teilmenge (0,1 - 0,2 ml HCOOH pro g Pd)

Ameisensäure zugegeben. Anschließend wurde mit Natronlauge ein pH von etwa 9 eingestellt und weiter Ameisensäure (0,3 bis 0,6 ml HCOOH pro g Pd) zur quantitativen Pd-Ausfällung zugegeben. Das ausgefallene Palladium wurde mit Wasser
5 chloridfrei gewaschen und abgesaugt.

Die Proben der gebrauchten und regenerierten Pd-Mohre wurden zur Entfernung anhaftender Lösungsmittelreste beziehungsweise Wasserreste mit Aceton gewaschen und getrocknet. Die Bestimmung der Beielemente erfolgte mittels
10 ICP-Spektroskopie. Der Tabelle sind die Ergebnisse (Angaben in Gew.-%, bezogen auf Pd) zu entnehmen.

Element	Beispiel 1		Beispiel 2	
	regenerierte s Pd-Mohr „r 1“	gebrauchtes Pd-Mohr „g 1“	regenerierte s Pd-Mohr „r 2“	gebrauchtes Pd-Mohr „g 2“
Al (%)	< 0,005	0,21	0,007	0,04
Ce (%)	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005
Co (%)	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005
Cr (%)	< 0,005	0,17	< 0,005	0,012
Cu (%)	0,46	0,45	0,036	0,04
Fe (%)	0,007	0,42	0,012	0,03
Hg (%)	2,3	2,6	0,17	0,12
La (%)	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Mn (%)	< 0,002	0,007	< 0,002	< 0,002
Ni (%)	< 0,005	0,042	< 0,005	< 0,005
Ti (%)	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,002
Zr (%)	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001

15 Aus der Tabelle folgt, dass Hg und Cu vor und nach der Regenerierung im Katalysator enthalten sind, also nur in geringem Umfang komplexiert werden.

Der Gehalt an Al, Cr, Fe und Ni in den gebrauchten Proben „g 1“ und „g 2“ liegt deutlich oberhalb jenen Werten,
20 welche die regenerierten Pd-Mohre „r 1“ und „r 2“ aufweisen. Die genannten Elemente verbleiben bei der Ausfällung von Pd in der Lösung und werden damit vom Katalysator abgetrennt. Fe, Cr und Ni stammen aus dem

Edelstahl von Apparaten, mit welchen die Arbeitslösung im Rahmen des H_2O_2 -Verfahrens in Berührung kommt. Al stammt aus Al_2O_3 , das in der Regenerierung der Arbeitslösung eingesetzt wird.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Regenerierung eines trägergebundenen oder
trägerfreien Suspensionskatalysators auf der Basis
mindestens eines Platingruppenmetalls, umfassend
5 Auflösen der anwesenden Platingruppenmetalle in
wäßriger HCl, unter Verwendung eines Oxidationsmittels
für Platingruppenmetalle, Filtration unlöslicher
Bestandteile und Ausfällung der Platingruppenmetalle
mittels eines Reduktionsmittels bei einem pH-Wert im
10 Bereich von 2 bis 10,
dadurch gekennzeichnet,
dass man die Fällung in Gegenwart eines
Chelatkomplexbildners für ein oder mehrere Metalle aus
der Reihe der Metalle der Gruppen 2a, 3a, 4a des
15 Periodensystems sowie der Übergangselemente durchführt.
2. Verfahren nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
dass ein trägerfreier Katalysator auf der Basis von
mindestens 50 Gew.-% Palladium, 0 bis weniger als 50
20 Gew.-% eines oder mehrerer anderer Platingruppenmetalle
und 0,001 % bis 10 Gew.-% mindestens eines
komplexierfähigen Metalls aus der Reihe der Gruppen 2a,
3a, 4a des Periodensystems sowie der Übergangselemente
ohne Elemente der Platingruppe regeneriert wird, indem
25 man die Fällung in Gegenwart einer mindestens
stöchiometrischen Menge eines Chelatkomplexbildners
durchführt und dabei mindestens eines der anwesenden
Nicht-Platingruppenmetalle.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2,
30 dadurch gekennzeichnet,
dass man als Oxidationsmittel Chlor oder
Wasserstoffperoxid und als Reduktionsmittel einen
Aldehyd, insbesondere Formaldehyd, ein Formiat oder
Ameisensäure, ein Hydrid oder Wasserstoff verwendet.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3,
dadurch gekennzeichnet,
dass man einen Chelatkomplexbildner aus der Reihe der
Aminopolycarbonsäuren, Polyhydroxycarbonsäuren, -
5 Aminopolyphosphonsäuren verwendet.
5. Verfahren nach Anspruch 4,
dadurch gekennzeichnet,
dass man einen Komplexbildner aus der Reihe Iminodi-
essigsäure, Nitrilotriessigsäure,
10 Ethylendiamintetraessigsäure,
Diethylentriaminpentaessigsäure, Amino-
tri(methylenphosphonsäure), Ethylendiamin-
tetra(methylenphosphonsäure), Diethylentriamin-
penta(methylenphosphonsäure),
15 Hydroxymethandiphosphonsäure, Weinsäure, Zitronensäure,
Polyoxycarbonsäuren (POC) und wasserlösliche Salze der
genannten Säuren verwendet.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5,
dadurch gekennzeichnet,
20 dass man die Fällung des/der Platingruppenmetalle mit
einem Reduktionsmittel aus der Reihe Formaldehyd,
Formiat oder Ameisensäure durchführt, wobei man während
der Zugabe des Reduktionsmittls den pH-Wert -
kontinuierlich oder schrittweise von 2 bis 3 auf 8 bis
25 9 erhöht.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte Application No

PCT/EP 00/06301

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 B01J23/96 B01J38/68 C22B11/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B01J C22B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	GB 975 730 A (UNIVERSAL OIL PRODUCTS COMPANY) 18 September 1964 (1964-09-18)	
A	GB 1 090 294 A (LAPORTE CHEMICALS LTD) 8 September 1967 (1967-09-08)	
A	GB 922 021 A (LAPORTE CHEMICALS LTD) 27 March 1963 (1963-03-27) cited in the application	

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *S* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

17 October 2000

Date of mailing of the international search report

02/11/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Schwaller, J-M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

Inter application No

PCT/EP 00/06301

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB 975730 A		DE 1150244 B FR 1308632 A NL 269381 A	20-02-1963
GB 1090294 A		BE 653225 A	18-03-1965
GB 922021 A		FR 1255965 A	19-06-1961

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inte ☐ Aktenzeichen

PCT/EP 00/06301

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 B01J23/96 B01J38/68 C22B11/02

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationsymbole)

IPK 7 B01J C22B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	GB 975 730 A (UNIVERSAL OIL PRODUCTS COMPANY) 18. September 1964 (1964-09-18)	
A	GB 1 090 294 A (LAPORTE CHEMICALS LTD) 8. September 1967 (1967-09-08)	
A	GB 922 021 A (LAPORTE CHEMICALS LTD) 27. März 1963 (1963-03-27) in der Anmeldung erwähnt	

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

17. Oktober 2000

Abmeldedatum des internationalen Recherchenberichts

02/11/2000

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Schwaller, J-M

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Int. Aktenzeichen

PCT/EP 00/06301

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
GB 975730 A		DE 1150244 B FR 1308632 A NL 269381 A	20-02-1963
GB 1090294 A		BE 653225 A	18-03-1965
GB 922021 A		FR 1255965 A	19-06-1961